

AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO POR MICRO-ONDAS E POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO POR ICP OES E F AAS EM AMOSTRAS DE MORTADELA E CARNE MECANICAMENTE SEPARADA

EVALUATION OF BREAKDOWN BY MICROWAVE AND REAR DETERMINATION OF CALCIUM IN ICP OES EF AAS IN SAMPLES AND MORTADELLA mechanically separated meat

Aline Camini¹
Lucélia Hoehne²

RESUMO: O Cálcio é um elemento importante, que tem como principal função no organismo a formação estrutural dos ossos e dos dentes. Como o organismo não produz cálcio, é necessário ingeri-lo na dieta humana. O método oficial recomendado e usado para determinação de Cálcio em laboratórios de análises é por complexometria com ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA). Porém, esse método é moroso, envolve geração de resíduos altamente tóxicos, pois utiliza cianeto de potássio em seu procedimento. Dessa forma, o presente propõe o uso de um método descrito pelo Official Methods of Analysis – AOAC, que utiliza decomposição usando um forno micro-ondas com controle de pressão e temperatura, e posterior determinação de Cálcio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), em amostras de carne mecanicamente separada e mortadelas. Como resultados, foi possível verificar que a técnica de preparo de amostra por irradiação por micro-ondas foi eficaz para a decomposição das amostras e as técnicas de determinação com F AAS e ICP OES podem ser utilizadas na quantificação de Cálcio nos dois tipos de carne estudadas.

PALAVRAS-CHAVE: Mortadela. Carne mecanicamente separada. F AAS. ICP OES.

ABSTRACT: Calcium is an important element, whose main function in the body the structural formation of bones and teeth. Since the body does not produce calcium, it is necessary to ingest the human diet. The official method recommended and used for the determination of calcium in laboratories is by complexometry ethylenediamine tetra-acetic acid (EDTA). However, this method is time consuming, involves generation of highly toxic waste, because it uses potassium cyanide in your procedure. Thus, this suggests the use of a method described by the Official Methods of Analysis - AOAC, by decomposition using a microwave oven with controlled pressure and temperature, and subsequent determination of calcium by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES) and atomic absorption spectrometry with flame (F AAS), in samples of mechanically recovered meat and bologna. As a result, we found that the technique of sample preparation by microwave irradiation was effective for the decomposition of the samples and the techniques of determination with F AAS and ICP OES can be used in the quantification of calcium in the two types of meat studied.

KEYWORDS: Mortadella. Mechanically separated meat. F AAS. ICP OES.

1 INTRODUÇÃO

O cálcio é um mineral importante para a saúde humana, e, portanto deve ser consumido com frequência, uma vez que pode prevenir doenças, porém em excesso pode causar pedra nos

¹ Química Industrial (UNIVATES). aline_camini@hotmail.com

² Doutora em Química (UFSM). luceliah@univates.br

rins. Os produtos cárneos são fonte de cálcio, pois em seu processamento há o uso de carne mecanicamente separada (CMS), este utiliza restos de carcaças para sua obtenção. Com isso, há a necessidade de um controle em embutidos no seu teor de cálcio.

O Ministério da Agricultura propõe um método para determinação de cálcio em produtos cárneos por complexometria do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Esse método é eficaz, porém é demorado e com geração de muitos resíduos altamente contaminantes.

A legislação estipula valores máximos permitido de cálcio, para obter um controle da quantidade de CMS adicionado na sua fabricação.

Tendo em vista a grande demanda de análises de cálcio, para o controle de qualidade de alimentos embutidos, necessita-se de obter resultados confiáveis, com mais rapidez e menos resíduos, visando o controle ambiental. Dessa forma, este trabalho propõe nova metodologia para decomposição de amostras por sistema fechado por micro-ondas e posterior determinação do metal por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), tendo como objetivo avaliar a eficiência dos métodos analisados.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 PRODUTOS CÁRNEOS

A origem do processamento de produtos cárneos começou depois do aprendizado em utilizar-se sal e condimentos para a preservação dos alimentos (PARDI et al, 1996).

A carne é de grande necessidade na dieta da alimentação humana, pois é fonte de proteínas e minerais (RAMOS e GOMIDE, 2007). Produtos cárneos embutidos apresentam uma composição que facilita a deterioração do produto, por isso a qualidade e a segurança na fabricação dos produtos cárneos dependerão da matéria-prima utilizada para sua produção (CONCEIÇÃO e GONÇALVES, 2009; TERRA, 1998).

Conforme o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE no ano de 2012, no Brasil, foram abatidas 1.288 bilhões de cabeças de frangos. Este dado nos informa a grande quantidade de animais abatidos, para o consumo de carnes e para o processo de fabricação de produtos cárneos (BRASIL, 2012d).

2.2 CARNE MECANICAMENTE SEPARADA

Na produção de cárneos geram-se resíduos como carcaças e carnes de descarte, pode-se por meio de processamento adequado por separação mecânica, obter-se o reaproveitamento dessas partes que seriam descartadas, obtendo-se assim CMS (TRINDADE et al, 2004).

Para a produção de CMS, podem ser usados ossos, carcaças ou partes de animais (aves, bovinos e suínos) aprovados para o consumo, não podendo ser utilizados cabeças, patas e pés. O Regulamento técnico de identidade e qualidade da CMS requer alguns parâmetros como: proteína mínima: 12%, gordura máxima: 30%, teor de cálcio em base seca máximo 1,5% (BRASIL, 2000b). A quantidade de cálcio presente se dá na utilização de ossos na sua moagem (TRINDADE et al, 2004). Quanto maior a pressão na desossa mecânica da CMS, maior será o teor de cálcio presente na amostra (OLIVEIRA et al, 2006).

2.3 MORTADELA

A mortadela é um produto cárneo, obtido da emulsão de carnes de animais de açougue, adicionado de ingredientes e submetido a tratamento térmico. O regulamento técnico de identidade

e qualidade de mortadela requer alguns parâmetros como: amido máximo: 5,0%, umidade máxima: 65%, gordura máxima: 30%, proteína mínima: 12%, cálcio em base seca máximo: 0,9% (BRASIL, 2000c).

2.4 CÁLCIO

O cálcio é um nutriente essencial para o organismo e tem diversas funções biológicas, como a prevenção de doenças, como de osteoporose e câncer (PEREIRA et al, 2009).

O cálcio é recomendado na dieta humana, podendo ser inserido de diversas fontes na alimentação, como pelo leite, legumes e carnes (ORTEGA et al, 2012).

A legislação de embutidos prevê limites de cálcio para esses alimentos. É necessário esse controle, pois nos produtos embutidos é permitido adição de CMS, que é fonte de cálcio pelo processamento de carcaças (BRASIL, 2000b).

2.5 PREPARO DE AMOSTRAS

Para um preparo de amostra adequado devem-se ter cuidados com os erros, por exemplo, homogeneidade inadequada, acondicionamento inadequado, contaminação de amostra ou soluções, calibração incorreta dos equipamentos, água contaminada. Esses erros podem ocorrer desde o início até o final das análises, pois isso se deve ter um cuidado especial no decorrer dos testes, para obterem-se resultados confiáveis e precisos (KRUG, 2006).

2.6 DECOMPOSIÇÃO POR VIA SECA

A decomposição por via seca ocorre pelo aquecimento da amostra em um forno tipo mufla com temperatura entre 400 e 600 °C, uma vez que com essa temperatura, há decomposição de toda a matéria orgânica. Após a decomposição por via seca, o resíduo é chamado de matéria mineral, e este é dissolvido em ácido para posterior determinação de cálcio (NOGUEIRA, 2003).

2.7 DECOMPOSIÇÃO VIA ÚMIDA

A decomposição por via úmida é um processo que utiliza ácido e calor para a decomposição da amostra. Existem vários tipos de decomposição via úmida; e uma delas pode ser feita por um sistema fechado em um forno de micro-ondas, utilizando um ácido para a digestão da amostra, e aderindo a esse sistema alta pressão e temperatura. O ácido mais utilizado nas decomposições por via úmida é o ácido nítrico, com alto poder de oxidação. Ao mesmo tempo em que esse processo é rápido e eficaz precisa-se ter cuidados, porque trabalha com alta pressão e há perigos de explosão (KRUG, 2006).

Vários trabalhos vêm estudando a técnica de decomposição por micro-ondas para determinação de metais, tais como: Knorr (2011), que utilizou micro-ondas para decompor amostras de condimentos de origem vegetal para posterior determinação de metais, comparou esse método com outros de decomposição por via seca e decomposição por via úmida, obtendo resultados iguais estatisticamente. Vieira et al (2005), que utilizaram micro-ondas para decompor amostras de solo, encontrando recuperação de 100% de Cálcio em todas as amostras utilizadas. Também, Morgano et al (1999) utilizaram micro-ondas para decompor amostras de sucos de fruta, encontrando resultados de satisfatórios de 101% de recuperação, isso mostra que seu método é eficiente na decomposição das amostras.

2.8 TESTES DE RECUPERAÇÃO

O teste de recuperação baseia-se na adição de uma quantidade conhecida de padrão na amostra a ser analisada; e o adicionado deve ser recuperado no final da análise, isso mostra a quantidade do adicionado que foi perdido no processo. Assim, estima-se a capacidade do método, sendo o ideal chegar a 100% de recuperação (BRITO et al, 2003).

2.9 ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA – F AAS

Em altas temperaturas, os compostos se decompõem em fase gasosa, no espectrofotômetro as amostras são evaporadas e as suas concentrações são determinadas pela medição no comprimento de onda característico do elemento (HARRIS, 2005).

A radiação passa através de um meio constituído de partículas monocromáticas, provocando algumas frequências definidas. Devido aos pequenos números de estados de energia para partículas absorventes, a excitação pode ocorrer somente no processo eletrônico, neste em que os elétrons são levados para níveis de energia mais altos. Dependendo dos níveis de excitação, o elemento exibirá picos de absorção. As radiações visíveis e ultravioletas têm energia somente para excitar os elétrons da última camada ou os elétrons de ligação (SKOOG et al, 2002).

O processo ocorre quando o átomo absorve energia em forma de luz de um dado comprimento de onda específico e é elevado para um estado excitado. A energia após se absorvida, é devolvida na forma de um fóton de luz, absorvendo a radiação ultravioleta emitida pela fonte específica (cátodo oco) do elemento químico. Dessa forma, elétrons que estão contidos na solução, e que sofrem também um salto quântico e que não pertencem ao mesmo elemento que constitui o cátodo oco que está sendo usado no momento, não serão capazes de causar uma interferência, isso porque eles absorverão apenas radiação com comprimento de onda referente ao elemento químico do qual fazem parte (VOGEL et al, 2005).

Após a fonte de luz, terá a região que contém a espécie atômica, depois dessa região, há um dispositivo chamado monocromador, no qual é selecionado o comprimento de onda que incide sobre a amostra, depois deste, existe um detector que gera um sinal elétrico proporcional à intensidade de luz percebida, medindo a intensidade da radiação emitida pelos átomos excitados. Esse sinal elétrico é repassado a um registrador e, podendo ainda esse sinal ser transformado num sinal digital e armazenado por um computador. No computador a concentração do analito será calculada conforme a equação da curva de calibração do metal (SKOOG et al, 2002).

Alguns trabalhos já usaram o F AAS para determinação de metais em produtos cárneos, como Brandão (2010), que desenvolveu metodologias para determinação de metais em alimentos e realizou teste de recuperação, obtendo valores maiores que 90%. Gonçalves et al (2009), analisaram amostras de CMS, determinando Cálcio, comparando diferentes tipos de CMS, onde em seu método obteve resultados de cálcio entre 0,04 a 0,07%. E Oliz et al., (2012), que utilizaram F AAS para determinar sódio e potássio em amostras de carne, encontrando em seu método limites de detecção de 1,09 mg/g e desvios padrões de 1,3 a 4,6%. Os autores consideram seus resultados reprodutivos e a técnica viável para determinação de metais.

2.10 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO – ICP OES

O plasma acoplado pode atingir temperaturas muito mais altas que as combustões comuns. É um equipamento estável, pois a sua maior temperatura elimina as interferências encontradas na chama de combustão (HARRIS, 2005).

O plasma é uma mistura condutora de eletricidade, em que os íons argônio e elétrons são as espécies condutoras. Os íons e os elétrons interagem com o campo magnético produzido pela bobina de indução. Essa interação faz que eles fluam na bobina. A temperatura formada no

plasma nesse lugar é alta e requer o isolamento térmico do cilindro mais externo. A radiação emitida pelo centro do plasma é utilizada para a análise e detecção dos elementos (SKOOG et al., 2002).

O gás é introduzido formando o chamado vórtice, que serve como isolante térmico e para a centralização do plasma. Esse gás é responsável pela estabilização do plasma, então entra a amostra, geralmente na forma de aerossol, formado pela nebulização pneumática com argônio. Dentro da câmara óptica, a luz é separada nos seus diferentes comprimentos de onda, a intensidade da luz é medida com um tubo fotomultiplicador para ver o comprimento de onda específico para cada linha de elementos envolvidos. A intensidade de cada linha é comparada com as intensidades previamente medidas de concentrações conhecidas dos elementos, e as suas concentrações são então calculadas por interpolação ao longo das linhas de calibração (SKOOG et al., 2002).

Essa técnica é importante para as análises, já que tem baixo limite de detecção, alto grau de seletividade e boa precisão e exatidão (SKOOG et al., 2002). Podendo a leitura ser feita em ppm ou ppt, conforme curva de calibração da amostra.

Alguns trabalhos evidenciam o uso de ICP OES para a determinação de metais em alimentos conforme Morgano et al., (1999), que observaram a eficiência da utilização do ICP OES, avaliando a sua exatidão com teste de recuperação, no qual para o Cálcio encontraram entre 99 e 100% de recuperação. Também utilizaram ICP OES para determinação de metais Filho et al (2012), que obtiveram recuperações maiores que 86,8% em seus testes. Knorr (2011) obteve LD de 2,51 µg/g, utilizando ICP OES para determinar Cálcio em suas amostras.

2.11 TITULAÇÃO POR COMPLEXOMETRIA

As titulações complexométricas são úteis para a determinação de alguns metais. Essa técnica utiliza agentes auxiliares e controle do pH, para o controle de complexação. Os íons metálicos formam complexos estáveis, com o EDTA, formando estruturas estáveis do tipo 1:1. Em uma titulação direta, o analito é titulado com uma solução-padrão de EDTA. Em que o meio a ser titulado é tamponado em um pH apropriado, no qual a constante de formação condicional para o complexo metal. O ponto final de uma titulação é indicado por uma mudança de cor, indicada pelo uso de um indicador adequado, este que é um composto com uma propriedade física, que muda a cor quando próximo ao ponto de equivalência. A técnica mais comum para detectar o ponto final em titulação com EDTA é usar um indicador para íons metálicos. Para que um indicador funcione de maneira eficaz, ele deve se ligar ao metal mais fracamente que o EDTA (HARRIS, 2005).

Para que um indicador ser usado em uma titulação de um metal com EDTA, ele deverá ser capaz de liberar o seu material metálico para ser complexado pela EDTA. Se um metal não se dissocia livremente de um indicador, diz-se que o metal bloqueia o indicador (VOGEL et al., 2005).

Essa técnica é a oficial usada para a determinação de Cálcio em carnes, após decomposição por via seca; porém, gera resíduos. Ainda, a decomposição por via seca é morosa e pode ocorrer contaminação. Dessa forma, avaliar uma metodologia usando decomposição em frasco de micro-ondas e determinação por ICP OES e por F AAS mostra-se uma alternativa interessante.

3 METODOLOGIA

3.1 AMOSTRAS

As amostras de CMS e de mortadela (uma de cada), foram oriundas de diferentes empresas da região do Vale do Taquari.

As amostras foram moídas, utilizando-se um liquidificador e após foram acondicionadas em frascos plásticos e congeladas.

Todas as amostras foram feitas em triplicata.

3.2 EQUIPAMENTOS

3.2.1 Forno mufla

Utilizou-se um forno mufla da marca Quimis, modelo D24, com capacidade de aquecimento de até 1000 °C, para a decomposição das amostras por via seca.

3.2.2 Micro-ondas

Utilizou-se um forno de micro-ondas da marca Anton Paar, modelo Rotor 16HF100, com rotor de alta pressão, com capacidade de 16 vasos de 100 mL, constituídos de cerâmica e Politetrafluoretileno (PTFE). A condição máxima de pressão é 40 bar.

3.2.3 ICP OES

O equipamento de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado - ICP OES utilizado para a determinação de cálcio foi da marca Perkin Elmer, modelo Optima 8000.

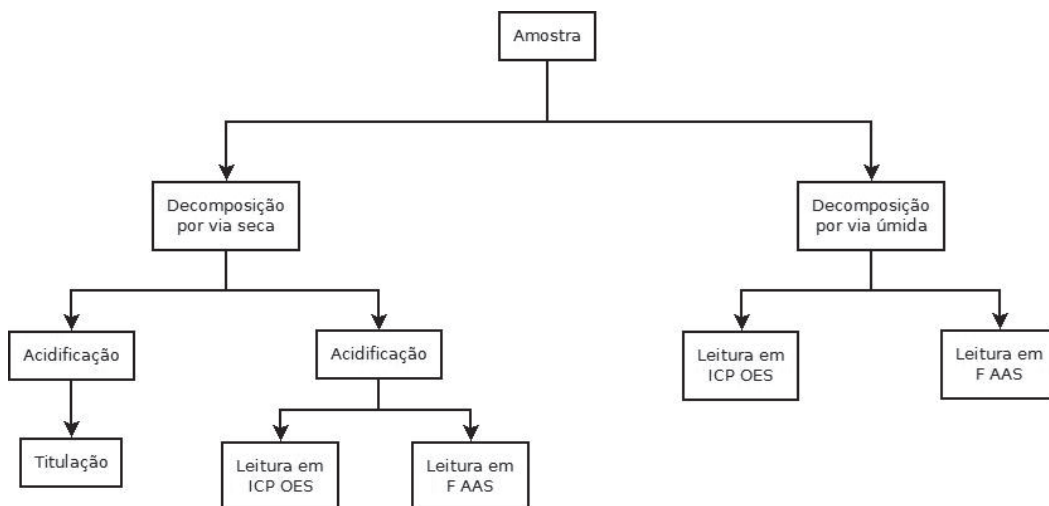
3.2.4 F AAS

O Espectrofotômetro de absorção atômica com chama para determinar o cálcio nas amostras foi da marca Perkin Elmer, modelo Analyst 100.

3.3 METODOLOGIAS

A Figura 1 nos mostra o fluxograma das metodologias utilizadas para a decomposição e determinação de cálcio nas amostras.

Figura 1: Fluxograma das metodologias utilizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.1 Descontaminação de materiais

Para a descontaminação de vidrarias, seguiu-se os métodos descritos por KRUG (2006), no qual se colocou o material em ácido nítrico 1:1, por 24 horas. Para descontaminação dos copos do sistema de micro-ondas fez-se um teste de descontaminação com ácido nítrico 1:1 e outro teste com ácido nítrico concentrado, utilizando potência de 1.330 W por 5 minutos, 1.330 W por 15 minutos e 550 W por 10 minutos.

3.3.2 Decomposição de amostras:

3.3.2.1 Decomposição por via seca

O procedimento de decomposição por via seca foi realizado de acordo com a Instrução Normativa 20 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – BRASIL (1999^a). Foram pesadas entre 3 e 5 g de amostra. Estas amostras foram secas em chapa aquecedora e posteriormente transferidas para forno mufla em 550 °C até sua total calcinação e a obtenção de cinzas claras.

3.3.2.2 Decomposição por via úmida

Seguiu-se a metodologia descrita na AOAC (2006) e avaliou-se a massa de amostra a ser utilizada entre 0,2 a 0,5 g. Adicionou-se nas amostras 5 mL de ácido nítrico e 2 mL de peróxido de hidrogênio 30%. Utilizou-se uma escala de tempo e temperatura conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Escala de tempo e temperatura no micro-ondas.

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
5	250
3	250
5	630
5	630
22	500
15	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 TESTE DE TUKEY-KRAMER

O método de Tukey-Kramer, é uma comparação múltipla, um teste estatístico. Ele é utilizado em conjunto com uma análise de variância para encontrar meios que são significativamente diferentes uns dos outros. Identifica qualquer diferença entre os dois meios, que é maior do que o esperado de erro padrão. O coeficiente de confiança para o conjunto, quando todos os tamanhos de amostra são iguais, é exatamente $1 - \alpha$. Para tamanhos de amostra desiguais, o coeficiente de confiança é maior do que $1 - \alpha$ (LOWR, 1999).

3.3.3 Determinação de Cálcio

3.3.3.1 Titulação

Seguiu-se o método descrito na Instrução normativa 20 do BRASIL (1999^a), por meio do qual se digeriu a amostra já calcinada com 30 mL de solução de ácido clorídrico 1+1, em chapa aquecedora a 180 °C até reduzir o volume a cerca de 2 mL. Filtrou-se e avolumou-se em balão de 100 mL e completou-se o volume com água. Pipetou-se uma alíquota de 50 mL, adicionou-se 25 mL de solução de molibdato de amônio a 5%, 2,5mL de solução de ácido clorídrico a 10% e levou-se à chapa aquecedora a 70 °C durante 1 hora. Filtrou-se e adicionou-se 20 mL de solução de hidróxido de sódio 4 N, 5 mL de solução de cianeto de potássio 0,1 N e 5mL de solução de trietanolamina a 20%. Na amostras adicionou-se pequena quantidade de calceína mista como indicador e titulou-se com solução de EDTA 0,02 M.

$$\text{Cálculo: \% Cálcio} = \frac{(V_t - V_b) \times 40,08 \times N \times 100}{10 \times 50 \times P}$$

Onde: V_t = volume titulado

V_b = volume do branco

N = normalidade do EDTA (0,02)

P = peso da amostra

3.3.3.2 Espectrofotometria por Absorção atômica – F AAS

Foi realizado leitura das amostras no F AAS conforme metodologia descrita na AOAC (2006), na qual após a calcinação da amostra, ela foi acidificada com HCl 1:1 e diluída em balões volumétricos conforme quantidade de cálcio presente. Pipetou-se uma alíquota de amostra e adicionou-se óxido de lantânio 5% como supressor, para inibir os interferentes na leitura. Procedeu-se uma curva de calibração para Cálcio de cinco pontos, com concentrações de 1, 2, 4, 6 e 8 ppm, preparados com uma solução padrão da marca Merck, em comprimento de onda de 422,7 nm e com vazão dos gases em uma proporção de 10:3 de acetileno e ar, no equipamento e, posteriormente, fez-se a leitura da amostra. O equipamento realiza as leituras em ppm.

3.3.3.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado – ICP OES

Utilizou-se como referência um método descrito por Spellmeier (2011), no qual a amostra foi acidificada e diluída conforme quantidade de cálcio estimada e, posteriormente, lida no equipamento. Procedeu-se a curva de calibração no equipamento de 13 pontos, com concentrações de 0; 0,25; 0,05; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0 e 120,0 ppm, preparados com uma solução padrão da marca Merck. Utilizou-se no equipamento comprimento de onda de emissão 317,933 nm; vazão do gás argônio como auxiliar: 0,2 L/min, como nebulizador: 0,55 L/min; vazão da bomba 1,5 mL/min, leitura em vista axial. A leitura foi feita em ppm.

4 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

4.1 DESCONTAMINAÇÃO

Inicialmente foi verificada a metodologia adequada para descontaminação dos copos do micro-ondas, pois o branco estava expressando concentrações relativamente altas. Por isso,

realizaram-se as descontaminações com lavagens com ácido nítrico 1:1 e ácido nítrico concentrado. Os resultados dos brancos encontrados estão na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados dos brancos

	F AAS mg/L	ICP OES mg/L
Ácido nítrico 1:1	0,126	0,001
Ácido nítrico concentrado	0,109	0,001

Fonte: Elaborado pelo autor.

Verificou-se que pelo F AAS, ainda houve valor positivo de Cálcio, porém, pode ser considerada flutuação da linha base do F AAS, uma vez que está muito próximo do limite de detecção que é 0,01 mg/L. Como usado ácido nítrico concentrado, reduziu o valor do branco, optou-se em usar essa condição para a descontaminação dos copos.

4.2 DECOMPOSIÇÃO VIA SECA

Primeiramente foi avaliado a metodologia oficial de decomposição de 3 g por via seca em triplicata. Os resultados estão evidenciados na Tabela 3.

Tabela 3: Decomposição por via seca, pesagem de 3 g.

	Mortadela (% de cálcio)	CMS (% cálcio)
Titulação	0,0598 ± 0,0045	0,0683 ± 0,0028
F AAS	0,0434 ± 0,0041	0,0596 ± 0,0027
ICP OES	0,0601 ± 0,0077	0,0828 ± 0,0120

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se verificar que houve variação nos resultados, provavelmente a amostra não é uniforme, exigindo o aumento na quantidade da mesma para 5 g. Devido a isso, foram feitos novos testes. A Tabela 4 mostra os resultados.

Tabela 4: Decomposição por via seca, pesagem da amostra 5 g.

	Mortadela (% de cálcio)	CMS (% de cálcio)
Titulação	0,0534 ± 0,0122	0,0628 ± 0,0031
F AAS	0,0490 ± 0,0102	0,0603 ± 0,0061
ICP OES	0,0592 ± 0,0173	0,0686 ± 0,0056

Fonte: Elaborado pelo autor.

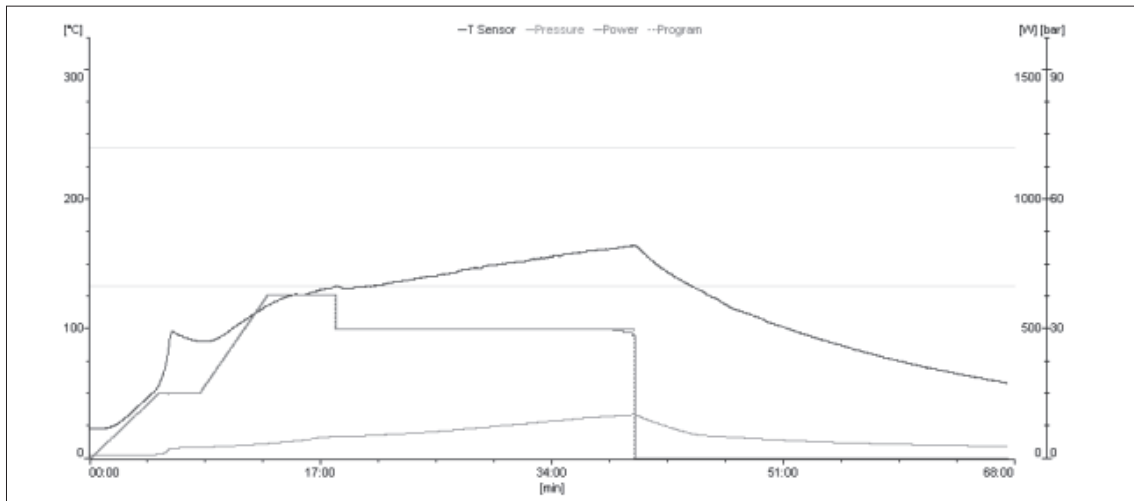
De acordo com os resultados foi visto que foram considerados estatisticamente iguais usando titulação, F AAS e por ICP OES. Usou-se teste tukey-kramer no programa Instat.

4.3 DECOMPOSIÇÃO VIA ÚMIDA

Para esse teste de decomposição da amostra por micro-ondas, primeiramente verificou-se a pressão máxima que o forno poderia atingir de pressão, a fim de garantir a segurança do equipamento. Assim, fez-se teste com 0,2 g de amostra CMS, com adição de 5 mL de ácido nítrico

concentrado e 2 mL de peróxido de hidrogênio concentrado. A Figura 2 mostra o pico de pressão atingido no sistema.

Figura 2: Pico de pressão do teste de 0,2 g de CMS.

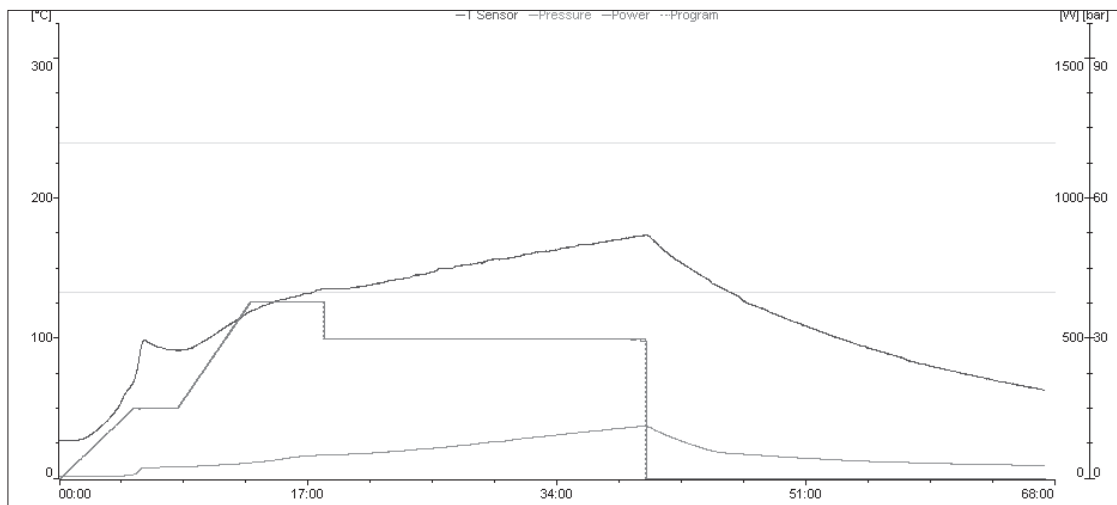


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pôde ser visto, o pico de pressão ficou em 10,2 bar, podendo dessa forma, aumentar a massa de amostra de CMS, uma vez que o limite do equipamento e do operador é de 40 bar.

Também foi feito o mesmo teste com a amostra de mortadela. A Figura 3 evidencia o pico de pressão máximo que foi de 11,3 bar.

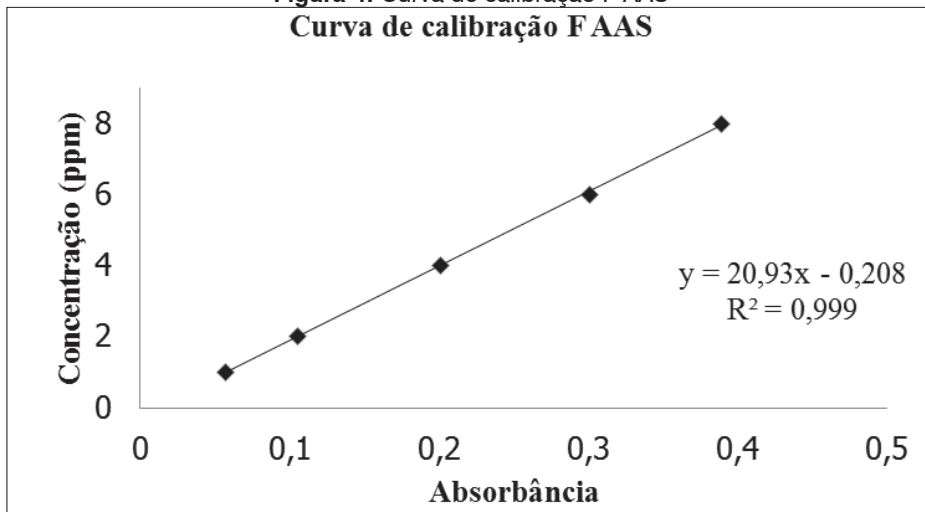
Figura 3: Pico de pressão teste de 0,2 g de mortadela.



Fonte: Elaborado pelo autor.

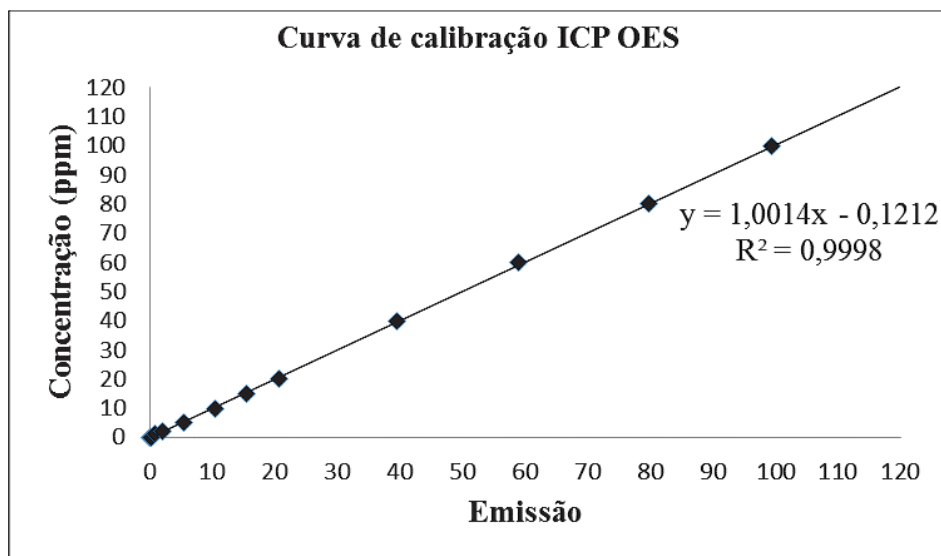
As curvas de calibração do F AAS e ICP OES estão nas Figuras 4 e 5. Obtendo um coeficiente correlação de R^2 de 0,999 para os dois.

Figura 4: Curva de calibração F AAS



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5: Curva de calibração ICP OES.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pôde ser visto, houve uma boa linearidade tanto para F AAS quanto para ICP OES, sendo possível quantificar as amostras.

Com base nesses, foi possível avaliar as concentrações de Cálcio, por F AAS e ICP OES. A Tabela 5 mostra os resultados.

Tabela 5: Decomposição por via úmida, pesagem da amostra 0,2 g.

	Mortadela (% de cálcio)	CMS (% de cálcio)
F AAS	0,0424 ± 0,0094	0,0392 ± 0,0105
ICP OES	0,0642 ± 0,0155	0,0589 ± 0,0157

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pôde ser visto, devido às amostras não serem homogêneas, foi também necessário aumentar a massa de amostra. Para isso, avaliaram-se amostras com 0,3 g e 0,5 g. As Tabelas 6 e 7 evidenciam os resultados.

Tabela 6: Decomposição por via úmida, pesagem da amostra 0,3 g.

	Mortadela (% de cálcio)	CMS (% de cálcio)
F AAS	0,0258 ± 0,0047	0,0371 ± 0,0052
ICP OES	0,0363 ± 0,0026	0,0597 ± 0,0046

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7: Decomposição por via úmida, pesagem da amostra 0,5 g.

	Mortadela (% de cálcio)	CMS (% de cálcio)
F AAS	0,0585 ± 0,0047	0,0527 ± 0,0068
ICP OES	0,0502 ± 0,0092	0,0603 ± 0,0057

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com esses dados, foi visto que, com o aumento de massa para 0,5 g de amostra, os resultados foram considerados estatisticamente iguais, baseado no teste de Tukey-Kramer.

Verificou-se que o pico de pressão máxima nessas condições no sistema de forno de micro-ondas foi de 15,1 bar, não apresentando risco para o método de decomposição.

4.4 TESTE DE RECUPERAÇÃO DE CÁLCIO

Após todas as análises, foram avaliados testes de recuperação, com a adição de 0,06% de Cálcio tanto no processo de decomposição de amostra por via seca quanto por via úmida. A Tabela 8 mostra os resultados de adição de Cálcio no sistema de decomposição por mufla. Os resultados foram calculados com base na concentração de cálcio encontrada na caracterização das amostras pelo método de titulação com 5 g, sendo de 0,0534% na mortadela e 0,0628% no CMS.

Tabela 8: Teste de recuperação, decomposição por via seca.

	Mortadela (% de cálcio)	% de recuperação	CMS (% de cálcio)	% de recuperação
Titulação	0,1081 ± 0,0029	91,17	0,1171 ± 0,0058	90,50
F AAS	0,1020 ± 0,0108	81,00	0,1244 ± 0,0100	102,67
ICP OES	0,1047 ± 0,0107	85,50	0,1172 ± 0,0100	90,67

Fonte: Elaborado pelo autor.

Também foi avaliada a recuperação de Cálcio no sistema de decomposição por via úmida, no micro-ondas. A Tabela 9 mostra os resultados, que foram calculados com base na concentração de cálcio encontrada na caracterização das amostras pelo método de micro-ondas com 0,5 g, sendo de 0,0534% na mortadela e 0,0628% no CMS.

Tabela 9: Testes de recuperação, decomposição via úmida.

	Mortadela (% de cálcio)	% de recuperação	CMS (% de cálcio)	% de recuperação
F AAS	0,1065 ± 0,0054	88,50	0,1142 ± 0,0065	102,50
ICP OES	0,1120 ± 0,0028	97,67	0,1149 ± 0,0039	103,67

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme Brito et al., (2003), os resultados de recuperação, devem ser comparados conforme a concentração do analito, quanto menor a concentração, maior será a faixa de aceitação da recuperação. Para concentrações > 0,01%, o intervalo de aceitação é de 80 a 110%.

Como pode ser visto os resultados de recuperação, todos ficaram concordantes com os limites aceitáveis, podendo o método ser considerado eficiente na decomposição e na determinação de cálcio.

Calculou-se o limite de detecção (LD) dos métodos, encontrando-se 0,01 mg/g para F AAS e 0,0005 mg/g para ICP OES. Comparando estes LD encontrados com os trabalhos de Knor (2011), que encontrou LD para determinação de Cálcio em ICP OES de 2,51 µg/g e Oliz (2012), que encontrou LD de 1,09 mg/g no F AAS, pode-se dizer que os resultados encontrados são relativamente baixos, mostrando boa precisão e exatidão dos resultados

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio do trabalho realizado, foi possível verificar resultados satisfatórios com a decomposição de amostras por micro-ondas e posterior determinação de Cálcio por ICP OES e F AAS.

Foi possível determinar cálcio nas amostras de CMS e mortadela pelo método oficial descrito no MAPA, 1999.

O método de descontaminação mais adequado para a determinação de Cálcio foi o de descontaminação com ácido nítrico concentrado.

Foi possível desenvolver uma proposta de determinação de Cálcio por decomposição por micro-ondas e determinação por ICP OES e F AAS.

Comparando-se os métodos, percebe-se que os métodos estudados requerem menos tempo do que o método oficial; geram menos resíduos e obtêm uma boa recuperação na determinação de Cálcio em amostras de CMS e mortadela.

Testes posteriores ainda poderão ser feitos, a fim de avaliar a metodologia e propô-la em substituição ao método atual.

REFERÊNCIAS

AOAC - Official Methods of Analysis - International, Official Method 999.10; Official Method 999.11 Gaithersburg (2006).

BRANDÃO, Geovani C. **Estratégias alternativas de preparo de amostras para a determinação de metais em alimentos por espectrometria de absorção atômica em chama**. Salvador, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/13078>>. Acesso em: 20 out. 2013.

BRASIL (a). Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento- MAPA. **Métodos analíticos físico-químicos para controle de produtos cárneos e seus ingredientes – sal e salmoura**. Instrução normativa 20. 1999. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/legislacao>>. Acesso em: 18 ago. 2013.

BRASIL (b). Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento- MAPA. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de carne mecanicamente separada (CMS) de aves, bovinos e suínos**. Instrução normativa 4. Anexo I. 2000. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/legislacao>>. Acesso em: 18 ago. 2013.

BRASIL (c). Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento- MAPA. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de mortadela**. Instrução normativa 4. Anexo II. 2000. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/legislacao>>. Acesso em: 18 ago. 2013.

BRASIL (d). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Estatística da Produção Pecuária**. 2012. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos_201204_publ_completa.pdf> Acesso em: 07 ago. 2013.

BRITO, Natilene M., et al. **Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão**. Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, 2003. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=Valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos%3A+estrat%C3%A9gia+e+discuss%C3%A3o&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CDIQFjAA&url=http%3A%2F%2Ffojs.c3sl.ufpr.br%2Ffojs%2Findex.php%2Fpesticidas%2Farticle%2Fdownload%2F3173%2F2546..&ei=R5KSUqDgHML7kQf1_IDYDQ&usg=AFQjCNFvNbvijG4uOgholw2sywQ9nch_RA&bvm=bv.56988011,d.eW0>. Acesso em: 19 set. 2013.

CONCEIÇÃO, Fernanda V. E.; GONÇALVES, Édira C. B. **Quality physicist-chemistry of mortadelas and pounded meats and knowledge of the consumer in the conservation of these**. Food Science and Technology. Vol.29 nº2. Campinas, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612009000200007&script=sci_arttext>. Acesso em: 08 set. 2013.

FILHO, Sanches., et al. **Avaliação de metais em pescado da região do Pontal da Barra, Laguna dos Pato**. Revista Ecotox. Pelotas-RS, 2012. Disponível em: <<http://www6.univali.br/seer/index.php/eec/article/view/3749>>. Acesso em: 20 out. 2013.

GONÇALVES, Renata M. et al. **Avaliação físico-química e conteúdo de metais pesados em carne mecanicamente separada (cms) de frango e de bovino produzidas no estado de Goiás**. Ciência Animal Brasileira, v. 10. 2009. Disponível em: <<http://www.revistas.ufg.br/index.php/vet/article/view/1116/0>>. Acesso em: 20 out. 2013.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2005.

KNORR, Camila L. **Combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada para decomposição de condimentos de origem vegetal para posterior determinação de metais por ICP OES**. Dissertação de mestrado. Santa Maria, RS, 2011. Disponível em: <http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=4127>. Acesso em: 20 out. 2013.

KRUG, Francisco, J. **Métodos de preparo de amostras**. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 5 ed. Santa Maria, 2006. Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/preparoamostras.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2013.

LOWR, Richard. **Analysis of Variance for Independent Samples**. 1999. Disponível em: <<http://vassarstats.net/textbook/ch14pt2.html>>. Acesso em: 09 dez. 2013.

MORGANO, Marcelo A., et al **Determinação dos teores de minerais em sucos de frutas por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)**. Ciênc. Tecnol. Aliment. vol.19 n.3 Campinas Sept./Dec. 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0101-20611999000300009&lng=pt&nrm=iso&tling=pt>. Acesso em: 29 out. 2013.

NOGUEIRA, Ana R. A. **Preparo de amostras**. Grupo de Análise Instrumental Aplicada - Embrapa Pecuária. São Carlos, 2003.

OLIVEIRA, Raphael R. et al. **Avaliação da Concentração de Cálcio e Ferro em CMS (Carne Mecanicamente Separada) de Frango e Bovina Comercializadas no Estado de Goiás**. Ciência Animal Brasileira. Goiás, 2006. Disponível em: <http://ppgca.vet.ufg.br/uploads/67/original_Dissertacao2007_Renata_Moreira.pdf>. Acesso em: 06 nov. 2013.

OLIZ, Camila M. et al. **Avaliação de tratamentos da amostra em microescala para a determinação de K, Mg, Na e Zn em carnes por técnicas de espectrometria atômica**. Revista Química Nova. Volume 36. 2012.

ORTEGA, R. M., et al. **Ingesta y fuentes de calcio en una muestra representativa de escolares españoles**. Nutrición Hospitalaria. Vol. 27, nº 3. Madrid, 2012. Disponível em: <<http://www.nutricionhospitalaria.com/pdf/5722.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2013.

PARDI, Miguel., et al. **Ciência, higiene e tecnologia da carne**. Volume 2. Goiânia. 1996.

PEREIRA, Gisele A.P. et al. **Cálcio dietético - estratégias para otimizar o consumo**. Revista Brasileira de Reumatologia. Vol .49, nº 2. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IscScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=511616&indexSearch=ID>>. Acesso em: 25 ago. 2013.

RAMOS, Eduardo M.; GOMIDE, Lucio A. M. **Avaliação da qualidade de carnes. Fundamentos e metodologias**. Editora UFV. Viçosa, 2007.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, Timothy. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Editora Bookman. Porto Alegre, 2002.

SPELLMEIER, Júlia G. **Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras para posterior determinação de As, Cd e Pb em carne e produtos cárneos**. Dissertação de Mestrado. Santa Maria, 2011.

TERRA, Nelcindo N. **Apontamento de tecnologia de carnes**. Editora Unisinos. São Leopoldo, 1998.

TRINDADE, Marco A.; FELÍCIO, Pedro E.; CASTILO, Carmen J. C. **Mechanically separated meat of broiler breeder and white layer spent hens**. Scientia Agricola. Vol. 61 nº 2. Piracicaba, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=s0103-90162004000200018&script=sci_arttext>. Acesso em 25 ago. 2013.

VIEIRA, Edivan C., et al. **Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis**. Rev. Bras. Ciênc. Solo vol.29 no. 4 Viçosa, Ago. 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v29n4/26103.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2013.

VOGEL, Arthur I. et al. **Análise química quantitativa**. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2005.